



(12)

PATENT

(21) Številka prijave: **200500168**

(51) Int. Cl. (2006)

(22) Datum prijave: **02.06.2005**

B01D 67/00 **B01D 15/08**
B01D 71/00 **B29C 59/00**
A61L 27/00 **A61L 33/00**

(45) Datum objave: **31.12.2006**

(72) Izumitelji: **MOZETIČ Miran, 1000 Ljubljana, SI;**
VESEL Alenka, 1236 Trzin, SI;
CVELBAR Uroš, 5280 Idrija, SI

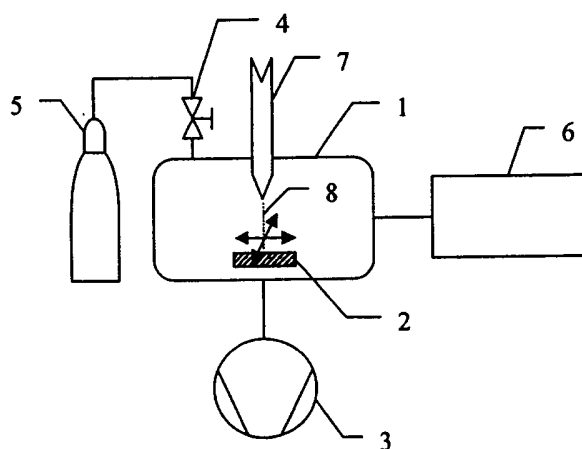
(73) Imetnik: **INSTITUT "JOŽEF STEFAN",**
Jamova 39, 1000 Ljubljana, SI

(74) Zastopnik: **ITEM d.o.o. Zastopniška pisarna za patente in blagovne znamke, Resljeva 16, 1000 Ljubljana, SI**

(54) METODA IN NAPRAVA ZA LOKALNO FUNKCIONALIZACIJO POLIMERNIH MATERIALOV

(57) Predmet izuma je metoda za delno ali popolno spremembo funkcionalnih skupin na površini polimernih ali polimer vsebujočih materialov s kombinacijo plazemske funkcionalizacije in lokalizirane termične defunkcionalizacije. Površina materialov je najprej izpostavljena hladni plazmi s čimer je zagotovljena ustrezna funkcionalizacija polimera. Po plazemski obdelavi je površina

lokalno ogrejena s katerokoli metodo, prvenstveno pa z elektronskim curkom, s čimer je dosežena lokalna defunkcionalizacija na ogretem mestu. Z vodenjem elektronskega curka po površini materiala je dosežena poljubna porazdelitev funkcionalnih skupin po površini materiala. Predmet izuma je tudi naprava, ki omogoča izvedbo takšne obdelave.



METODA IN NAPRAVA ZA LOKALNO FUNKCIONALIZACIJO POLIMERNIH MATERIALOV

Predmet izuma je metoda za delno ali popolno spremembo funkcionalnih skupin na površini polimernih ali polimer vsebujočih materialov s kombinacijo plazemske funkcionalizacije in lokalizirane termične defunkcionalizacije. Površino materialov najprej izpostavimo hladni plazmi s čimer zagotovimo ustrezno funkcionalizacijo polimera. Po plazemski obdelavi površino lokalno ogrejemo s katerokoli metodo, prvenstveno pa z elektronskim curkom, s čimer dosežemo lokalno defunkcionalizacijo na ogretem mestu. Z vodenjem elektronskega curka po površini materiala dosežemo poljubno porazdelitev funkcionalnih skupin po površini materiala. Predmet izuma je tudi naprava, ki omogoča izvedbo takšne obdelave.

1. Prikaz problema

Polimerni ali polimer vsebujoči materiali (v nadaljnjem besedilu: polimerni materiali) imajo površinske lastnosti, ki so določene z vrsto polimera. Pogosto pa želimo doseči, da imajo polimerni materiali spremenjene površinske lastnosti. Spremembo površinskih lastnosti želimo doseči predvsem zaradi potrebe po bio-kompatibilnosti materialov (za različne vsadke, proteze in pa za vzgojo bioloških celic in vlaken) ali potrebe po izboljšani oprijemljivosti različnih materialov, ki jih naneseemo na površino polimernih materialov. V večini primerov je potrebno površino polimernih materialov aktivirati, s čimer se poveča omočljivost oziroma površinska energija, na primer pred metalizacijo, tiskanjem ali barvanjem polimernih materialov, ali pa za doseg ugodnih pogojev za rast bioloških tkiv na polimernih materialih. Površino polimera aktiviramo tako, da vežemo nanjo različne polarne funkcionalne skupine. Če pa želimo površino pasivizirati (zmanjšati omočljivost oziroma površinsko energijo), na primer za doseg hidrofobnosti tkanin ali za preprečitev razmnoževanja mikroorganizmov na biokompatibilnih materialih), na površino naneseemo tanek sloj nepolarnih funkcionalnih skupin. Nanos funkcionalnih skupin imenujemo funkcionalizacija polimernega materiala. Funkcionalizacijo je mogoče doseči z različnimi obdelavami, prvenstveno z izpostavo polimernega materiala hladni plazmi. V primeru aktivacije pogosto uporabimo plazmo z vsebnostjo kisika ali dušika, v

primeru pasivizacije pa fluora ali klora. S takšnimi obdelavami lahko dosežemo zelo različno omočljivost polimerov, od zmerne hidrofilnosti do izrazite hidrofobnosti.

Včasih želimo, da je del površine polimernega materiala hidrofilen, del pa hidrofoben. V teh primerih je potrebno del površine polimera aktivirati, del pa pasivirati. Takšno stanje lahko dosežemo tako, da del površine polimernega materiala med aktivacijo oziroma pasivacijo zaščitimo pred plazmo. Zaščita je praktično izvedljiva pri razmeroma velikih površinah, če pa želimo spremembo funkcionalnih skupin na mikroskopskih razdaljah, pa je zaščita pred plazemskim vplivom zelo težko izvedljiva.

Funkcionalne skupine na površini polimera niso trajne, ampak se njihova koncentracija s časom manjša. Pojav imenujemo defunkcionalizacija. Hitrost defunkcionalizacije je odvisna od različnih dejavnikov, kot so vrsta materiala, vrsta funkcionalnih skupin, način funkcionalizacije, značilnosti atmosfere, v kateri hranimo funkcionalizirane materiale, morebitna izpostava svetlobi (posebej ultravijolični) in različnim drugim sevanjem. Hitrost defunkcionalizacije je odvisna tudi od temperature funkcionaliziranega materiala. Običajno defunkcionalizacija narašča z naraščajočo temperaturo.

2. Stanje tehnike

Plazemska aktivacija se najpogosteje uporablja v medicini za aktiviranje raznih umetnih vsadkov, ki so narejeni iz polimernih materialov. Tako npr. patent US2003207099 obravnava dvostopenjski plazemski proces za obdelavo polimerne membrane, s čimer dosežejo boljšo omočljivost njene površine in s tem tudi boljšo permeabilnost. Pri tem s prvim procesom najprej aktivirajo površino membrane in jo naredijo zelo omočljivo, z drugim procesom pa dosežejo bolj dolgotrajno obstojnost aktivacije. Podobno tudi v patentu US5369012 z obdelavo membrane v kisikovi plazmi povzročijo spremembo hidrofobične površine v hidrofilično. V patentu WO0204083 pa so patentirali postopek za spremembo površinskih lastnosti hidrofobne polimerne membrane v hidrofilno z izpostavo membrane plazmi.

Plazemska modifikacija površine polimernih medicinskih predmetov kot npr. umetnih sklepov se uporablja tudi za izboljšanje trpežnosti površine proti škodljivim procesom, ki povzročajo razpad površine polimera na manjše drobce, ki bi lahko nato vodili do vnetja tkiv in bolečine.

Tako so v patentu US20030040807 patentirali postopek za obdelavo medicinskih predmetov s plazmo, kjer je prišlo do ti. mreženja polimernega materiala, ki postane bolj trpežen. Na ta način so povečali trajnostno dobo predmetov, hkrati pa se je povečala tudi hidrofiličnost površine, zato je predmet bolj kompatibilen s telesom.

Podobno so tudi v patentu WO0134312 patentirali postopek za obdelavo površine polimernih materialov, ki se uporabljajo v medicini. Postopek sestoji iz obdelave materiala s plazmo, ki glede na vrsto plina in pogoje obdelave privede do različnih koristnih efektov, kot je mreženje polimera, ki poveča trpežnost materiala, in povečanje hidrofilitnosti oziroma hidrofobnosti površine.

V patentu EP1462183 pa so patentirali metodo za površinsko obdelavo substratov, kjer z obdelavo v plazmi povzročijo mreženje polimera, nato pa tako površino še aktivirajo.

V patentu US5849368 so patentirali postopek za spremembo hidrofobične površine v hidrofilno z dvema obdelavama v plazmi. Najprej poteka obdelava v kisikovi plazmi, s čimer povzročijo, da postane površina bolj polarna in aktivirana, drugi postopek pa poteka v dušikovi plazmi, s čimer na površini ustvarijo amino skupine, ki povečajo adhezijo med površino in gladko prevleko, ki jo potem nanesejo nanjo in služi zmanjšanemu trenju predmeta v telesu.

V patentu WO02090112 je patentiran postopek za vezavo dveh polimernih materialov skupaj brez uporabe vezivnih sredstev. S plazmo ali laserskim curkom aktivirajo površino predmeta, nato pa nanjo postavijo drug predmet s prav tako aktivirano površino. Oboje skupaj izpostavijo visokemu tlaku in temperaturi, da se predmeta sprimeta.

V patentu US6479595 so patentirali postopek za obdelavo polimernih materialov s plazmo pri visokih tlakih za izboljšanje vezave vodnega barvila s površino, katero so pred tem z obdelavo v plazmi spremenili iz hidrofobične v hidrofilično. V patentu JP8109229 je patentirana metoda za aktivacijo površine polivinilnih materialov in povečanje oprijemljivosti nanosa barvil na te površine. V patentu DE10204472 je patentiran postopek s katerim na površini iz polimernega materiala, ki je namenjena za tiskanje, najprej z obdelavo v plazmi naredimo površino hidrofilno, nato pa z laserjem spremenijo vrhnjo plast površine v hidrofobno.

Veliko patentov je bilo napisanih tudi na temo plazemske obdelave nepolimernih materialov. Tako je v patentu US6187391 patentiran postopek za obdelavo tekstila v plazmi, kjer eno stran

tekstila zaščitijo pred plazmo, drugo stran pa izpostavijo nizkotemperaturni plazmi, ki povzroči nastanek aktivnih mest, kjer pride do polimerizacije monomerov. V obleki iz takšnega tekstila, se znoj z lahkoto odvaja iz ene površine na drugo, kjer izhlapi.

V patentu WO0246282 je patentiran postopek za plazemsko obdelavo poroznih materialov, da postanejo hidrofilni. V patentu US20040213918 je patentiran postopek funkcionalizacije poroznih materialov, kjer z VVD postopkom nanesejo na površino monomer, ki je že sam po sebi funkcionaliziran. Rezultat tega je polimer z povečano oprijemljivostjo in trpežnostjo kovinskih in keramičnih prevlek na taki površini. V patentu WO9832789 je patentirana metoda za funkcionalizacijo poroznih materialov, ki jih s plazmo obdelajo po celi površini, tudi v porah, zato da postane površina hidrofilna. V patentu US4694092 je patentiran proces za obdelavo poroznega silica gela, ki ga v plazmi obdelajo tako, da postane na površini hidrofiličen, v porah pa hidrofobičen. V patentu US4845132 pa je patentirana metoda za spremembo hidrofobične porozne membrane v hidrofilično z obsevanjem v plazmi, kjer pride do nastanka cepljenih verig monomerov na površini.

V patentu WO9812368 je patentirana metoda za plazemsko obdelavo ogljikovih vlaken oz. drugih vlaknastih struktur z namenom spremeniti njihove površinske lastnosti.

V patentu US5124173 je patentiran postopek obdelave površine plastičnih materialov s plazmo iz argona, helija in/ali iz ketonov, zato da spremenijo površino v hidrofilično, s čimer povečajo obstojnost površine.

V patentu CN13027067 je patentiran postopek za aktivacijo praškastih delcev že med samim postopkom sintranja, katerega rezultat je aktiviranost nastalih sintranih materialov.

V patentu US5357005 je patentirana metoda za aktivacijo dielektričnih polimerov za uporabo v elektroniki, kjer s plazmo, ki vsebuje vodno paro, spremenijo kemijske in fizikalne lastnosti površine tako, da se poveča adhezija.

V patentu US5804263 je patentirana metoda za obdelavo hidrofobičnih materialov z kovinsko, keramično ali stekleno površino, katero v plazmi najprej aktivirajo, jo izpostavijo nenasičenim monomerom in jo obsevajo z gama žarki ali elektronskim curkom, ki povzroči polimerizacijo monomerov in nastanek hidrofilne prevleke na površini. V patentu US2002025387 pa je patentiran proces za plazemsko aktivacijo površine kovinskih materialov z mrežno strukturo.

V patentu US2003168157 je patentirana metoda za obdelavo cevi iz fluoropolimerov, kjer se plazemska aktivacija uporablja kot vmesni postopek pred nanosom različnih polimerov na

substrat, zato da povečajo oprijemljivost. Aktivacijo dosežejo z izpostavo vzorca nabitim delcem iz plazme, z uporabo raznih kemijskih kopeli ali pa z visokoenergijskim laserjem oz. z kombinacijo omenjenih metod. Podobno je tudi v patentu DE19856227 patentiran postopek plazemske aktivacije fluoropolimerov pred nadaljnjim nanosom polimerov.

V patentu WO03068846 je patentirana metoda za modifikacijo substratov na osnovi silikonske gume z uporabo plazme. V patentu WO02103077 pa je patentirana naprava za aktivacijo gibajočih se substratov z velikimi površinami.

Vse zgoraj opisane metode za modifikacijo oziroma funkcionalizacijo materialov imajo pomanjkljivost, ki omejuje aplikacijo metod: modifikacija oziroma funkcionalizacija ni lokalizirana. S postopki, opisanimi v zgornjem besedilu, ni mogoče zagotoviti krajevno odvisne modifikacije materialov. Tako za kemijsko kot plazemsko funkcionalizacijo, opisano v pregledu stanja, velja, da s tovrstnimi postopki vselej modificiramo celotno površino materialov. Lokalizirano funkcionalizacijo je mogoče z navedenimi metodami doseči samo z uporabo primernih zaslonk, kar pa je v praksi težko izvedljivo.

Predloženi izum rešuje problem zagotavljanja lokalizirane funkcionalizacije. Z zaporednjem dveh metod – plazemske funkcionalizacije in termične defunkcionalizacije z elektronskim curkom lahko dosežemo domala poljubno porazdelitev funkcionalnih skupin na površini obdelovanca, kar omogoča široko uporabo povsod tam, kjer je potrebno imeti del površine vzorca aktiviran, del pa pasiviran. Primer takšnih zahtev so biološki in medicinski vzorci – različne podlage za gojenje bioloških tkiv in polimerne ter kovinske proteze in vsadki.

3. Opis rešitve problema

Izum obsega metodo za doseganje poljubne porazdelitve funkcionalnih skupin na površini polimernih materialov. Metoda vsebuje naslednje korake: izdelek iz polimernega materiala namestimo v vakuumsko komoro; vakuumski sistem izčrpamo; v sistem vpuščamo reaktivni plin in v komori, kjer je nameščen izdelek, ustvarimo hladno plazmo; sistem ponovno izčrpamo; izdelek lokalno termično obdelamo; komoro izpostavimo navadnemu zračnemu tlaku in izdelek vzamemo iz komore.

Vakuumska komora za obdelavo izdelka iz enega ali več polimernih materialov je izdelana tako, da je v njej mogoče generirati hladno plazmo. Za generiranje plazme lahko izberemo katerokoli plinsko razelektritev, prvenstveno pa razelektritev, ki omogoča generiranje hladne plazme z visoko koncentracijo radikalov. Prvenstveno je to visokofrekvenčna brezelektrodna razelektritev, prvenstveno uporabimo induktivno sklopljen radiofrekvenčni generator s frekvenco med 1 in 50 MHz.

Vakuumsko komoro v naslednjem koraku izčrpamo do končnega tlaka, ki je nižji od okoli 100 Pa, prvenstveno pa nižji od 10 Pa.

V naslednjem koraku v vakuumsko komoro vpuščamo reaktivni plin. Glede na vrsto funkcionalizacije uporabimo različni plin ali kombinacijo različnih plinov. Za funkcionalizacijo z nepolarnimi skupinami uporabimo pline, ki vsebujejo fluor ali klor, ali pa mešanico takšnih plinov z žlahtnimi plini. Za funkcionalizacijo s polarnimi skupinami uporabimo oksidativne pline, kot so kisik, vodikov peroksid, vodna para, ogljikov monoksid, dušikovi oksidi, pa tudi dušik ali amoniak. Uporabimo lahko tudi mešanice teh plinov ali mešanice z žlahtnimi plini. V plinu generiramo plazmo s plinsko razelektritvijo. Radikali, ki nastajajo v plazmi, dosežejo površino izdelka, kjer povzročajo kemijske in fizikalne spremembe. Del teh sprememb vodi k funkcionalizaciji površine: na površine se vežejo funkcionalne skupine, ki so glede na sestavo plina v razelektritvi lahko polarne ali nepolarne.

Ko je proces plazemske funkcionalizacije končan, izklopimo razelektritev in sistem ponovno izčrpamo do končnega tlaka, ki je nižji od 100 Pa, prvenstveno pa nižji od 0,01 Pa.

Naslednji korak je lokalna termična obdelava izdelka. Izdelek lahko ogrejemo na različne načine, na primer s svetlobnim curkom, z ionskim curkom, z elektronskim curkom ali pa z dotikanjem izdelka z ogreto iglo ali podobnim predmetom. Vsaka metoda ima svoje prednosti in pomanjkljivosti.

Laserska svetloba se na površini polimernega materiala delno absorbira, kar vodi k lokalni porasti temperature materiala. Funkcionalne skupine na površini polimernega materiala so termično slabo obstojne. S povišanjem temperature materiala na mestu, kamor usmerimo lasersko svetlobo, funkcionalne skupine razpadajo. Hitrost razpadanja funkcionalnih skupin je odvisna od vrste skupin in lokalne temperature na površini polimernega materiala. Temperatura pa je odvisna od časa in intenzitete laserske obdelave. Popolno defunkcionalizacijo dela površine polimernega materiala dosežemo z dolgo ali intenzivno obdelavo, s kratko oziroma šibko obdelavo pa je mogoče doseči delno defunkcionalizacijo. Pomanjkljivost laserske obdelave je v tem, da različni polimeri različno absorbirajo lasersko svetlobo z različno valovno

dolžino. Šibko absorpcijo je mogoče do neke mere nevtralizirati z pojačanjem intenzitete svetlobnega curka, kar pa povzroči izgubo lokaliziranosti ogrevanja in s tem neostro mejo med funkcionaliziranim in defunkcionaliziranim delom površine. Z vidika absorpcije je ugodno izbrati kratkovalovni laser, vendar pa energetski fotoni iz takšnih laserjev povzročijo neselektivno cepljenje kemijskih vezi na polimerih, s čimer izgubimo kontrolo nad procesom defunkcionalizacije.

Obdelava z ionskim curkom prav tako vodi k lokalnemu ogrevanju polimera, vendar pa je postopek omejen zaradi balističnih pojavov. Energetski ioni namreč doživljajo trke z atomi v površinski plasti polimera, kar povzroči izbijanje atomov iz originalnih pozicij v trdni snovi in s tem bistveno spremembo kemijskih in fizikalnih lastnosti polimera. Tudi obdelava z ionskim curkom torej vodi k izgubi kontrole nad procesom defunkcionalizacije.

Lokalna obdelava polimernih materialov z elektronskim curkom prav tako vodi k lokalnemu ogrevanju površine izdelka. V tem primeru ni težav z selektivno absorpcijo (kot pri laserski obdelavi), saj je absorpcijska globina majhna in praktično neodvisna od vrste polimera. Pri absorpciji elektronov se tudi ne spremenijo kemijske lastnosti polimera, saj ne prihaja do cepitve vezi (kot pri laserski obdelavi), pa tudi ne do izbijanja atomov (kot pri obdelavi z ionskim curkom), saj je masa elektrona velikostne rede manjša od mase atomov v trdni snovi. Zaradi tega defunkcionalizacijo prvenstveno opravimo z lokalnim ogrevanjem površine izdelka z elektronskim curkom.

S preprosto obdelavo z elektronskim curkom dosežemo defunkcionalizacijo na površini, ki je približno enaka preseku curka hitrih elektronov. S pomikanjem curka po površini polimernega materiala pa lahko dosežemo domala poljubno porazdelitev funkcionalnih skupin po celotni površini obdelovanca. To je še posebej pomembno pri gojenju organskih tkiv na biokompatibilnih podlagah, kjer lahko z izbrano porazdelitvijo funkcionalnih skupin na podlagi vplivamo na začetno obliko rasti organskih tkiv.

Za dosego lokalizirane termične obdelave lahko uporabimo kakršnikoli izvir hitrih elektronov, prvenstveno pa elektronski top, ki fokusira curek elektronov na površino, manjšo od približno 0,5 mm. Značilna kinetična energija elektronov je reda 1000 eV, značilna moč pa je odvisna od hitrosti pomikanja elektronskega curka po površini izdelka. Z elektronskim curkom lokalno ogrejemo površino polimera do temperature, pri kateri je značilni čas defunkcionalizacije krajši od okoli 1s. Za mnoge polimerne materiale je ta temperatura med 100°C in 200°C.

4. Izvedbeni primeri

Sledi opis izvedbenega primera funkcionalizacije in selektivne defunkcionalizacije polimernega materiala. Prikazan bo za primer polimerne folije, katere površina je bila najprej aktivirana z obdelavo v nizekotlačni kisikovi plazmi z visoko koncentracijo atomov kisika, potem pa deaktivirana z elektronskim curkom. Izum je opisan s pomočjo slik, ki prikazujejo:

Sl. 1 Shema naprave za lokalno funkcionalizacijo polimernih materialov

Sl. 2 Fotografija kapljice deionizirane vode na površini neobdelane polimerne folije – posnetek s strani

Sl. 3 Fotografija kapljice deionizirane vode na površini neobdelane polimerne folije – posnetek od zgoraj.

Sl. 4 Fotografija kapljice deionizirane vode na površini plazemsko obdelane polimerne folije – posnetek s strani.

Sl. 5 Fotografija kapljice deionizirane vode na površini plazemsko obdelane polimerne folije – posnetek od zgoraj.

Sl. 6 Fotografija kapljice deionizirane vode na površini plazemsko obdelane polimerne folije, ki je bila kasneje obdelana z elektronskim curkom v obliki kvadrata – posnetek s strani.

Sl. 7 Fotografija kapljice deionizirane vode na površini plazemsko obdelane polimerne folije, ki je bila kasneje obdelana z elektronskim curkom v obliki kvadrata – posnetek od zgoraj.

Sl. 8 Fotografija kapljice deionizirane vode na površini plazemsko obdelane polimerne folije, ki je bila kasneje obdelana z elektronskim curkom v obliki srčka – posnetek s strani.

Sl. 9 Fotografija kapljice deionizirane vode na površini plazemsko obdelane polimerne folije, ki je bila kasneje obdelana z elektronskim curkom v obliki srčka – posnetek od zgoraj.

Na sliki 1 je shematično prikazana naprava, ki omogoča lokalno funkcionalizacijo polimernih materialov. Naprava sestoji iz vakuumske komore 1, nosilca izdelka 2, vakuumske črpalke 3, dozirnega ventila 4, jeklenke plina 5, plazemskega generatorja 6 in elektronskega topa 7, ki je vir curka elektronov 8. Vakuumska komora 1 je izdelana tako, da omogoča uporabo brezelektrodne razelektritve. Izdelek, ki ga želimo lokalno funkcionalizirati, namestimo na nosilec 2, ki se nahaja znotraj komore 1. Nosilec 2 je izdelan iz materiala, s katerim plazma

šibko reagira, npr. stekla, keramike ali zelo stabilnega polimera, kot je teflon. Vakuumsko komoro črpamo z eno ali več črpalkami 3. Značilno uporabimo črpalke 3, ki omogočajo doseganje srednjega ali visokega vakuuma znotraj komore 1. V fazi funkcionalizacije polimera v komoro 1 skozi dozirni ventil 4 vpuščamo plin iz jeklenke 5. Namesto enega plina lahko uporabimo hkrati več plinov. Znotraj komore 1 v fazi funkcionalizacije ustvarimo plazmo z plazemskim generatorjem 6, ki je induktivno sklopljen. Po končani funkcionalizaciji vakuumsko komoro 1 ponovno izčrpamo s črpalko 3 do končnega tlaka. Defunkcionalizacijo izvedemo z elektronskim topom 7, ki je izvir curka hitrih elektronov 8. S curkom elektronov lokalno ogrejemo polimerni izdelek na nosilcu 2. Če želimo doseči poljubno porazdelitev funkcionalnih skupin na površini polimernega izdelka na nosilcu 2 lahko premikamo nosilec 2 ali pa curek elektronov 8.

Na sliki 2 in 3 je prikazana fotografija kapljice deionizirane vode na površini neobdelane polimerne folije. Kapljica ima značilno obliko polkrogle. Kontaktni kot je okoli 55° , kar je značilno za hidrofobno površino polimerov.

Polimerna folija je bila izpostavljena delovanju kisikove plazme z gostoto atomov kisika $2 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ za 5 sekund. Na sliki 4 in 5 je prikazana fotografija kapljice deionizirane vode na površini plazemsko obdelane polimerne folije. Kapljica se po plazemski obdelavi razlije po večji površini, ima pa še vedno približno krožno obliko. Kontaktni kot je približno 10° , kar je značilno za zelo dobro aktivirano (močno hidrofilno) površino polimerov. Z obdelavo v kisikovi plazmi je torej površina polimerne folije aktivirana, ker je funkcionalizirana s kisikom bogatimi polarnimi skupinami.

Po plazemski obdelavi je bila polimerna folija lokalno termično obdelana z elektronskim curkom. Elektronski curek je na površini izrisal kvadrat z velikostjo $5 \times 5 \text{ mm}$. Znotraj kvadrata folija ni bila termično obdelana. Na sliki 6 in 7 je prikazana fotografija kapljice vode na tako obdelani polimerni foliji, na kateri je prišlo do defunkcionalizacije na mestih, kjer je bila zaradi elektronskega curka povišana lokalna temperatura. Po grobih izračunih je temperatura folije na površini, ki je bila obdelana z elektronskim curkom, dosegla 160°C . Na sliki 5 in 6 je lepo videti, da ima sedaj kapljica vode obliko kvadrata. Takšna oblika je posledica različne porazdelitve polarnih funkcionalnih skupin na površini polimerne folije. Znotraj kvadrata je koncentracija polarnih skupin velika, zato se kapljica razleze. Ker pa kvadrat omejuje okvir, v katerem je koncentracija skupin zaradi deaktivacije z elektronskim curkom majhna, je kontaktni kot kapljice velik in primerljiv z neaktivirano površino (slika 2 in 3).

Z zaporedno obdelavo polimerne folije s plazmo in elektronskim curkom se torej doseže lokalno spremenjena koncentracija funkcionalnih skupin, ki se odraža z nenavadno obliko vodne kapljice na površini folije. S pomikanjem elektronskega curka po površini je mogoče doseči domala poljubno porazdelitev funkcionalnih skupin. Na sliki 8 in 9 je prikazan še primer kapljice vode na površini, kjer je elektronski curek narisal srček.

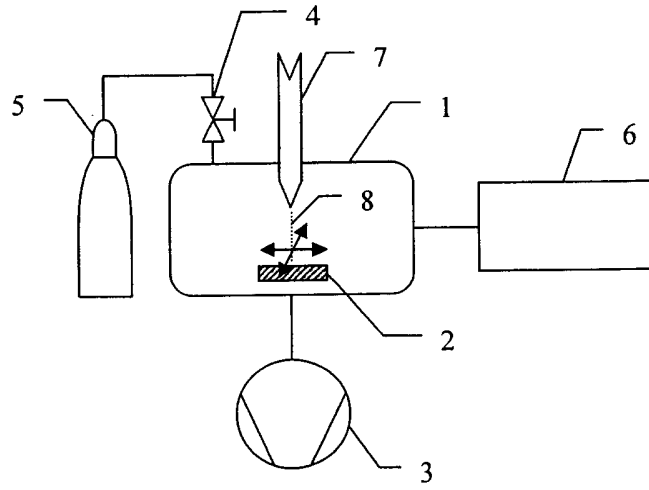
Po metodi po izumu obdelovanec iz polimernega ali polimer vsebujočega materiala namestimo v razelektritveno komoro vakuumskega sistema 1 in iz nje izčrpamo zrak z vakuumskimi črpalkami 3, nato skozi dozirni ventil 4 vpuščamo reaktivni plin, potem s plazemskim generatorjem 6 ustvarimo hladno plazmo, sistem ponovno izčrpamo in nato na površini obdelovanca izvedemo lokalizirano termično obdelavo s curkom elektronov iz elektronskega topa 7. S curkom elektronov lokalno ogrejemo površino izdelka do temperature, pri kateri je značilni čas defunkcionalizacije manj kot okoli 1s. Energija in moč izvira elektronov ustrežata metodi za obdelavo navedenih polimernih izdelkov. Izvir elektronov fokusiramo na površino manjšo od okoli $0,25 \text{ mm}^2$. Fluks radikalov na površino izdelka je približno enakomeren in prejeta doza radikalov je med 10^{22} in 10^{26} radikalov na kvadratni meter površine izdelka, prvenstveno pa med 10^{23} in 10^{24} radikalov na kvadratni meter površine izdelka. V razelektritveni komori generiramo plazmo s gostoto radikalov najmanj 10^{20} m^{-3} .

Naprava za izvajanje metode za lokalno funkcionalizacijo polimernih materialov sestoji iz vakuumske komore 1, nosilca izdelka 2, vakuumske črpalke 3, dozirnega ventila 4, jeklenke plina 5, induktivno sklopljenega plazemskega generatorja 6 in elektronskega topa 7, ki je vir curka hitrih elektronov 8, pri čemer je vakuumska komora 1 je izdelana tako, da omogoča uporabo brezelektrodne razelektritve, da je nosilec 2 je izdelan iz materiala, s katerim plazma šibko reagira, npr. stekla, keramike ali zelo stabilnega polimera, kot je teflon.

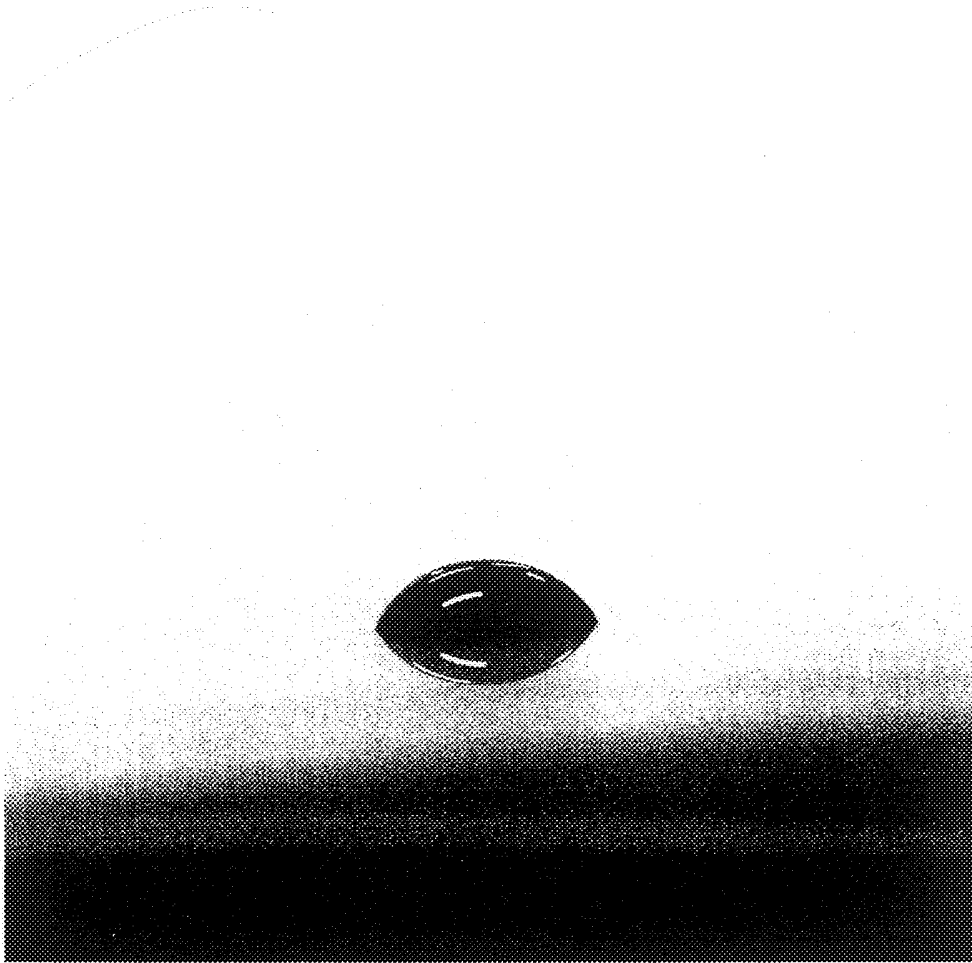
PATENTNI ZAHTEVKI

1. Metoda za lokalno funkcionalizacijo polimernih materialov, **označena s tem**, da je obdelovanec iz polimernega ali polimer vsebujočega materiala nameščen v razelektritveno komoro vakuumskega sistema (1) in je iz nje izčrpan zrak z vakuumskimi črpalkami (3), nato skozi dozirni ventil (4) vpuščen reaktivni plin, potem je s plazemskim generatorjem (6) ustvarjena hladna plazma, sistem ponovno izčrpan in je nato na površini obdelovanca izvedena lokalizirana termično obdelava s curkom elektronov iz elektronskega topa (7).
2. Metoda po zahtevku 1, **označena s tem**, da je s curkom elektronov lokalno ogreta površina izdelka do temperature, pri kateri je značilni čas defunkcionalizacije manj kot okoli 1s.
3. Metoda po zahtevku 1, **označena s tem**, da energija in moč izvira elektronov ustrežata metodi za obdelavo polimernih izdelkov po zahtevku (2).
4. Metoda po zahtevku 1, **označena s tem**, da je izvir elektronov fokusiran na površino manjšo od okoli $0,25 \text{ mm}^2$.
5. Metoda po zahtevku 1, **označena s tem**, da je fluks radikalov na površino izdelka približno enakomeren in je prejeta doza radikalov med 10^{22} in 10^{26} radikalov na kvadratni meter površine izdelka, prvenstveno pa med 10^{23} in 10^{24} radikalov na kvadratni meter površine izdelka.
6. Metoda po zahtevku 1, **označena s tem**, da je v razelektritveni komori generirana plazma s gostoto radikalov najmanj 10^{20} m^{-3} .
7. Naprava za izvajanje metode za lokalno funkcionalizacijo polimernih materialov po zahtevkih 1 do 6, **označena s tem**, da sestoji iz vakuumske komore (1), nosilca izdelka (2), vakuumske črpalke (3), dozirnega ventila (4), jeklenke plina (5), induktivno sklopljenega plazemskega generatorja (6) in elektronskega topa (7), ki je vir curka hitrih elektronov (8), pri čemer je vakuumska komora (1) izdelana tako, da omogoča uporabo brezelektrodne razelektritve, da je nosilec (2) izdelan iz materiala, s katerim plazma šibko reagira, npr. stekla, keramike ali zelo stabilnega polimera, kot je teflon.

Sl. 1

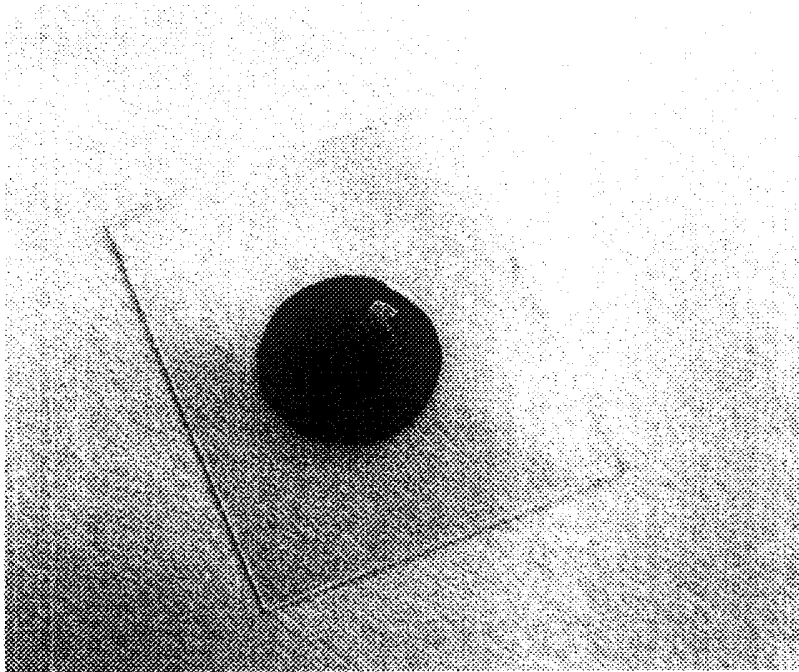


Sl. 2

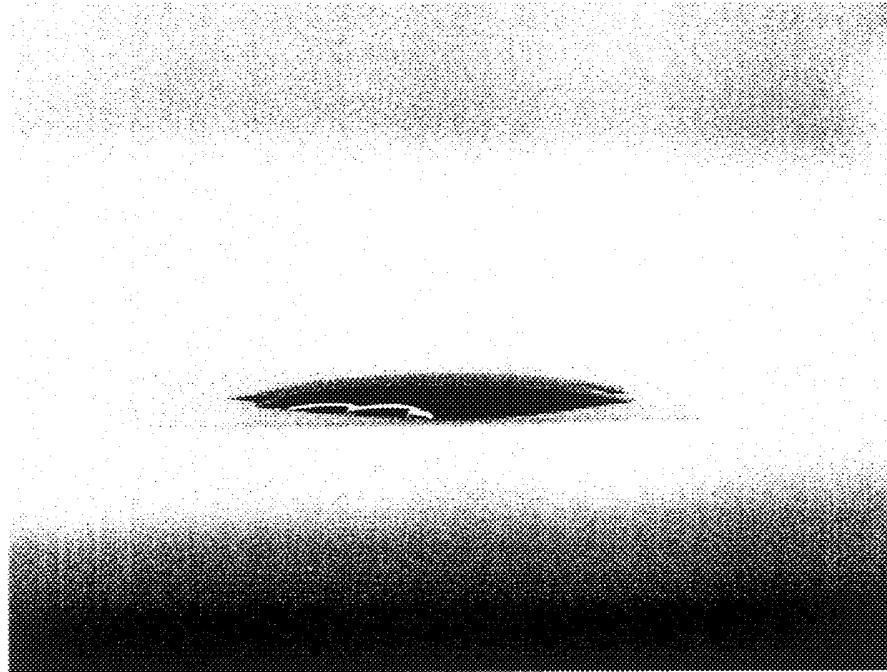


3/9

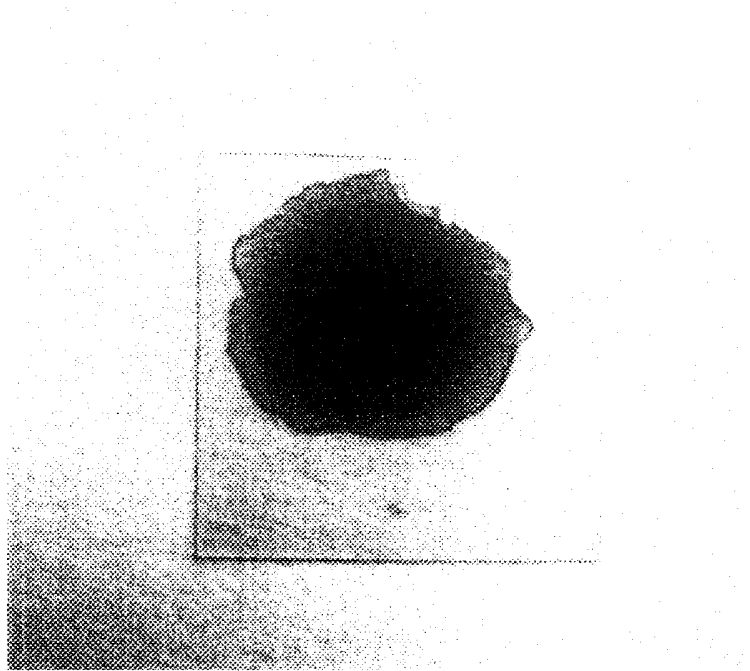
Sl. 3



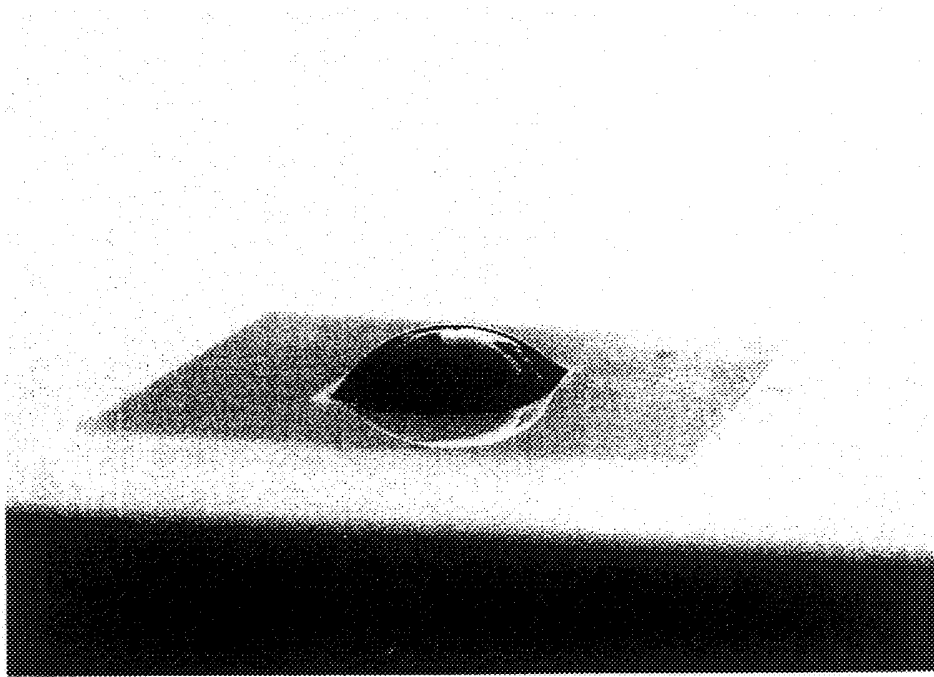
Sl. 4



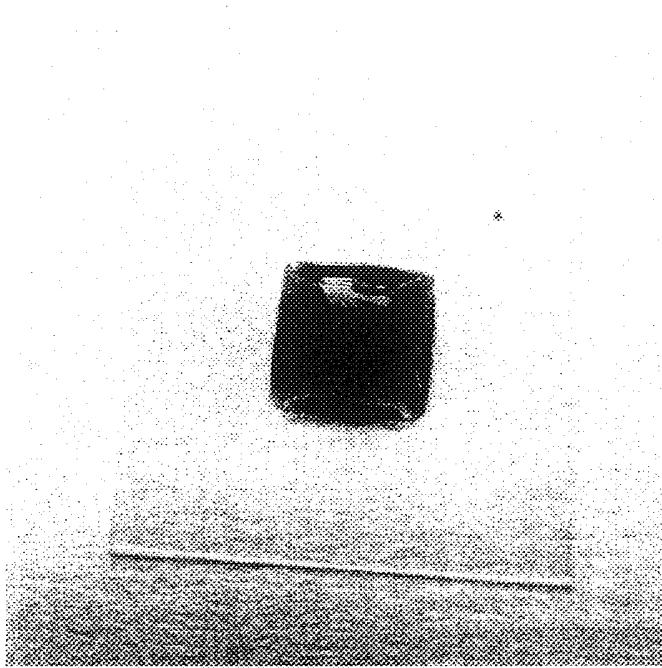
SI. 5



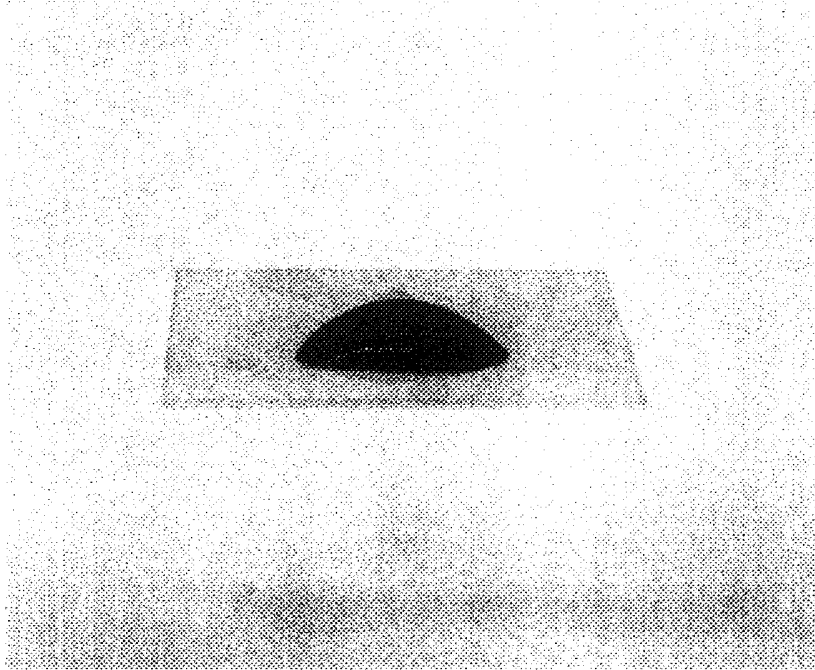
SI. 6



SI. 7



Sl. 8



Sl. 9

